

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-031162

(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl. C08G 59/40

(21)Application number : 07-181228

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 18.07.1995

(72)Inventor : HYODO KENJI
INOUE WAKANA
ISHIGURO MAMORU
MAEDA SHIGEHIO

(54) LATENT CURING AGENT AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a latent curing agent preservable for a long period of time and capable of initiating a curing reaction under mild conditions when actually used; and a curable compsn. wherein this curing agent is used.

SOLUTION: This latent curing agent comprises at least 1 curing agent and at least one cyclodextrin compd. This curable compsn. comprises this latent curing agent and a curable compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31162

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl. ⁶ C 0 8 G 59/40	識別記号 NHX	庁内整理番号	F I C 0 8 G 59/40	技術表示箇所 NHX
---	-------------	--------	----------------------	---------------

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-181228

(22)出願日 平成7年(1995)7月18日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 井上 和佳奈

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 石黒 守

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 潜在型硬化剤およびそれを含む硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】 長期間の保存が可能で、かつ実際の使用時に
穏和な条件で硬化反応を開始させることができる潜在型
硬化剤と、該硬化剤を使用した硬化性組成物を提供す
る。

【構成】 少なくとも硬化剤と1種以上のシクロデキス
トリン化合物とを含有することを特徴とする潜在型硬化
剤および該潜在型硬化剤と硬化性化合物を含有するこ
とを特徴とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも硬化剤と1種以上のシクロデキストリン化合物とを含有することを特徴とする潜在型硬化剤。

【請求項2】 少なくとも請求項1記載の潜在型硬化剤および硬化性化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、常温保存安定性に優れた潜在型硬化剤およびこれを含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリサルファイド樹脂等に代表される硬化性樹脂は、接着剤、包埋剤、建築剤、電子材料等に使用されている。最も一般的な硬化性樹脂はエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を有しているエポキシ化合物と硬化剤の反応により形成される。

【0003】 エポキシ化合物と硬化剤の反応は、配合後直ちに開始する。このため、エポキシ化合物と硬化剤を別個に貯蔵し、使用直前に混合して用いる2液型硬化性組成物（以下、2液型組成物という）が主に用いられている。しかしながら、この2液型組成物では、2液混合の手間がかかる、混合比のミスが発生する、混合の不完全さによる製品の性能が不均一となる等の問題点があるため、エポキシ化合物と硬化剤の混合組成物であって、長期間反応することなく貯蔵が可能な1液型硬化性組成物（以下、1液型組成物という）が要求されている。

【0004】 1液型組成物としては、室温での反応性が低い潜在型硬化剤を使用する方法が主に採られている。例えば、（1）フッ化硼素、アミン錯体、ジシアンジアミド、エポキシ樹脂アミン付加物などの硬化温度の高い成分を用いる方法、（2）活性基をブロック剤などで保護する方法、（3）モレキュラーシーブ等に硬化剤を吸着させる方法、（4）エポキシ化合物をマイクロカプセル化する方法、（5）硬化剤をマイクロカプセル化する方法等が提案されている。

【0005】 しかしながら、（1）および（2）の方法では、従来使用されてきた硬化剤よりは安定であるが、やはり硬化反応が原因の粘度上昇が見られる。また、（3）の方法では、硬化剤をモレキュラーシーブから放出させるために必要な放出剤を添加しなければならない。（4）では、マイクロカプセル形成材の量が多くなるために、希釈剤等の添加物が必要になってしまう。

（5）の方法では、硬化剤でマイクロカプセル化の阻害剤となるものがあり、カプセル殻の安定性を低下させることがある。このような耐久性の低いマイクロカプセルでは、硬化性組成物を調製する時の配合、混練工程において、マイクロカプセルが破壊され、内部の硬化剤が放

出され、貯蔵安定性が悪化する。また、カプセル膜厚を厚くすることによりカプセルの安定性を図ると、硬化時にマイクロカプセルを破壊するために、内包されている硬化剤の硬化開始温度よりも高い温度が必要となったり、圧力をかけたりする必要がある等、各々欠点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、1液型組成物においても長期間の貯蔵が可能で、かつ実際の使用時には硬化剤を用いる場合と同程度の条件で硬化反応を開始させることができる潜在型硬化剤と、該硬化剤を使用した硬化性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、第1の発明として少なくとも硬化剤と1種以上のシクロデキストリン化合物とを含有することを特徴とする潜在型硬化剤を、第2の発明として少なくとも該潜在型硬化剤と硬化性化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物を見いだした。

【0008】 本発明の潜在型硬化剤は、硬化剤と1種以上のシクロデキストリン化合物を含有してなる。シクロデキストリン化合物は、硬化剤をその内部に包接するか、または結合、付着することで、硬化剤を捕捉し、硬化剤と硬化性化合物との反応を阻害することができる。このため、硬化性組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。この阻害状態は、温度等の外的要因で容易に解除することができる。

【0009】 本発明に係わる硬化剤としては、硬化性化合物に重付加する重付加型硬化剤と硬化性化合物の付加重合の触媒となる触媒型硬化剤のどちらをも使用することができる。例えば、重付加型硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、酸、酸無水物、フェノールノボラック、ポリメルカプタン、脂肪族および芳香族第三アミン、イミダゾール化合物、触媒型硬化剤としては、脂肪族および芳香族第三アミン、イミダゾール化合物、ルイス酸等を挙げることができる。

【0010】 本発明に係わるシクロデキストリン化合物としては、6～12個のグルコース基からなるシクロデキストリンとその誘導体を使用することができる。例えば、 α -、 β -、 γ -シクロデキストリン、2, 6-ジ- α -メチル- α -シクロデキストリン、2, 6-ジ- α -メチル- β -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル- α -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル- β -シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル- γ -シクロデキストリン、6- α - α -マルトシル- α -シクロデキストリン、6- α - α -マルトシル- β -シクロデキストリン、2, 3, 6-トリ- α -メチル- β -シクロデキストリン、ポリ- β -シクロデキストリン等が挙げられる。これらのシクロデキストリン化合物は2種

以上を併用しても良い。

【0011】本発明の潜在型硬化剤では、上記硬化剤を2種以上併用しても良い。また、脂肪族および芳香族第三アミン、イミダゾール化合物は自身が硬化剤としての作用を有しているが、酸、酸無水物等の硬化剤に対しては、硬化促進剤としての効用を有する。この場合、より硬化剤として機能する酸、酸無水物と硬化促進剤として機能するアミン、イミダゾールの両方をシクロデキストリン化合物によって包接、結合させて潜在化させても良いが、硬化剤のみもしくは硬化促進剤のみを潜在化させることでも、本発明の課題を十分に解決することが可能である。

【0012】本発明の第2の発明の硬化性組成物は、本発明の第1の発明の潜在型硬化剤の他に、少なくとも硬化性化合物を含有する。硬化性化合物としては、例えばエポキシ樹脂形成用のエポキシ化合物の場合、1分子中にエポキシ基を有するエポキシ化合物であれば良い。具体的には、グリシジルエーテル系エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、線状脂肪族エポキシサイド、脂環族エポキシサイドが挙げられる。エポキシ樹脂は耐熱性、機械的強度を求められる場合が多いが、この場合エポキシ化合物としてオリゴマーを使用しても良い。また、多官能性エポキシ化合物を使用することで、架橋構造を有するエポキシ樹脂を形成することが可能である。

【0013】本発明において、潜在型硬化剤の硬化性化合物に対する添加量は、使用するシクロデキストリン化合物の種類、硬化剤の種類、硬化性化合物の種類によって異なるが、硬化性化合物1重量部に対し、0.001～100重量部、好ましくは0.1～20重量部が好ましい。

【0014】本発明の硬化性組成物には、組成物の使用目的に応じて必要により、無機充填剤、可撓性付与剤、有機充填剤、溶媒、希釈剤、顔料、難燃剤、離型剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等を配合することができる。

【0015】本発明の硬化性組成物は、1液型組成物として使用することで貯蔵安定性等の機能を発現することができるが、2液型組成物として、使用直前に潜在型硬化剤と硬化性化合物を混合しても何ら問題はない。本発明の硬化性組成物は、一般に用いられている方法で硬化することが可能である。

*【0016】

【作用】本発明の硬化性組成物では、硬化剤をシクロデキストリン化合物により保護することで室温での反応を抑制することが可能で、従来の1液型硬化性組成物で問題となっていた、室温での硬化による粘性上昇等を防ぐことができる。また、本発明の潜在型硬化剤では、硬化性組成物を硬化する場合に、潜在型硬化剤に含まれている硬化剤の反応条件の他に、温度、圧力といった他の外因を与える必要がない。また、硬化性組成物を調製する際の配合、混練といった工程でも、シクロデキストリン化合物による硬化剤の保護状態は変化せず、室温での貯蔵安定性を低下させることがない。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。本発明はその主旨に反しない限り下記実施例に限定されるものではない。

【0018】実施例1

潜在型硬化剤の作製

β-シクロデキストリン10重量部をイオン交換水100重量部に加熱溶解した後、β-シクロデキストリンと等モル量の硬化剤である2-メチルイミダゾールを添加し、60℃に保持したまま2時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出物を濾別、イオン交換水で洗浄し、次いで真空乾燥して、潜在型硬化剤aを得た。

【0019】硬化性組成物の調製

上記の潜在型硬化剤a1重量部とビスフェノールA型エポキシ樹脂（スミーエポキシCLE128-CA、住友化学（株）製）2重量部と末端エポキシ変性ウレタン樹脂（エピタンE-195、大日本インキ化学（株）製）1重量部を混合して硬化性組成物Aを得た。

【0020】硬化性組成物の保存性評価

硬化性組成物A30重量部を50ml密閉容器に入れ、50℃で7日間保存し、粘度をE型粘度計で測定した。貯蔵安定性（保存前の粘度に対する保存後の粘度の比）を表3に示した。

【0021】実施例2～4

潜在型硬化剤の作製

表1に示したシクロデキストリン10重量部と等モル量の硬化剤を実施例1と同様の方法で処理し、潜在型硬化剤b～dを得た。

【0022】

【表1】

実施例	シクロデキストリン化合物	硬化剤	潜在型硬化剤
2	ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン	2-エチル-4-メチルイミダゾール	b
3	ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン	2-メチルイミダゾール	c
4	α-シクロデキストリン	2-エチル-4-メチルイミダゾール	d

【0023】硬化性組成物の調製と保存性評価

表1の潜在型硬化剤b～d1重量部とビスフェノールA

型エポキシ樹脂（スミーエポキシCLE128-CA、住友化学（株）製）2重量部と末端エポキシ変性ウレタ

ン樹脂（エピタンE-195、大日本インキ化学（株）製）1重量部を混合して硬化性組成物B～Dを得た。これらの硬化性組成物の貯蔵安定性を実施例1と同様の方法で測定し、表3に示した。

【0024】比較例1～2

表2の硬化剤1重量部をシクロデキストリン化合物で包接せずに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（スミエポキシCLE128-CA、住友化学（株）製）2重量部と末端エポキシ変性ウレタン樹脂（エピタンE-195、大日本インキ化学（株）製）1重量部を混合して硬*10

比較例	硬化剤
1 2	2-メチルイミダゾール 2-エチル-4-メチルイミダゾール

【0026】

※ ※【表3】

	硬化性組成物	貯蔵安定性	硬化性
実施例1	A	3.0	72
2	B	4.0	68
3	C	3.8	65
4	D	3.0	69
比較例1	E	—	71
2	F	—	70

【0027】反応性の評価

また、硬化性組成物A～Dを150℃で30分加熱したところ、E～Fと比較しても遜色なく迅速に硬化反応が進むことが確認された。また、得られた硬化後の樹脂の硬化性（バコール硬度）は表3のようになり、本発明の潜在型硬化剤を使用した場合でも、硬化後の樹脂の特性に悪影響が発現しないことが確認された。★

* 化性組成物E～Fを得た。これら硬化性組成物の粘度は、Eで約3時間後、Fで約8時間後に調製時の2倍の値を示し、7日後には粘度が測定不可能な状態となっていた。ゆえに、シクロデキストリン化合物と硬化剤とからなる潜在型硬化剤を用いた硬化性組成物A～Dでは、E～Fと比較して粘度上昇が抑制され、貯蔵安定性が向上していることが確認された。

【0025】

【表2】

★【0028】

【発明の効果】以上のように、本発明の潜在型硬化剤および該潜在型硬化剤を含む硬化性組成物を使用することにより、特に1液型の硬化性組成物において、長期間安定な状態での貯蔵が可能となる。また、その硬化反応性が低下することはないという秀逸な効果をもたらす。

フロントページの続き

(72)発明者 前田 茂宏

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内